日本応用磁気学会誌 22, 553-556 (1998)

強磁性トンネル接合 Fe/CeO₂/Fe-Co の磁気抵抗効果と XPS 観察

Magnetoresistance Effect and XPS Study of Fe/CeO₂/Fe-Co Tunnel Junctions

> 李 昌昊・佐藤由行・土井正晶・浅野秀文・松井正顕 生田和雄・高井 治

名古屋大学工学部,名古屋市千種区不老町(●464-8603)

C-H. Lee, Y. Satoh, M. Doi, H. Asano, M. Matsui, K. Ikuta, and O. Takai Department of Materials Science and Engineering, School of Engineering,

Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464–8603

A series of Fe/CeO₂/Fe-Co tunnel junctions with CeO₂ barrier layers ranging from 30 to 90 Å in thickness were prepared by ion beam sputtering (IBS). Some Fe/Al oxide/Fe-Co tunnel junctions were also made, to compare the junction properties. The interface of the Fe/CeO₂ bilayer was investigated by means of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Some junctions with a CeO₂ barrier layer showed the ferromagnetic tunneling effect. The resistance of junctions with a CeO₂ barrier layer was higher than that of junctions with an Al oxide barrier. CeO₂ was decomposed into Ce and O₂ by sputtering, and Fe was oxidized by sputtering O₂ molecules on the substrate. The remaining Ce in the barrier layer reduced the junction resistance.

Key words: ferromagnetic tunnel junction, CeO₂, TMR

1. はじめに

1988 年の Baibich ら¹¹による磁性人工格子での巨大磁気抵 抗 (GMR) 効果に対する報告以来, さまざまな系の多層膜にお いての GMR 効果が研究されている.

二つの強磁性層の間に絶縁層が挟まれている構造をもつ強磁 性トンネル接合では、低磁場での大きい磁気抵抗効果が期待さ れており、しかも電気抵抗が大きいのでスピンデバイスへの応 用の可能性も高く、現在盛んに研究されている.

スピンに依存したトンネル伝導現象に関する研究は約25年 前に Meservey ら²によって報告された.そして,1975年に Julliere³によって実際の強磁性トンネル接合のスピン依存ト ンネル磁気抵抗効果が報告された.その後いくつかのグループ で種々の接合について実験が行われた.これらの接合について の研究の当初^{4)~10}はほとんどが極低温での測定データであり, MR 比は小さな値であった.その原因として次のようなことが 考えられる.

- 1. 薄い絶縁層の不均一性
- 2. 接合界面での電気的な短絡
- 3. 接合界面での合金化

最近,室温において,大きい MR 比が報告された^{11>−14}. こ の大きい MR 比は薄膜の成膜技術および絶縁層を作る技術の 進歩によるものであり,理論的予測を裏付けたものと考えられ ている^{31,41,15}. 強磁性トンネル接合の絶縁層の作製方法としては、次のよう な方法が用いられている。すなわち、HfO₂¹⁴⁾のように(Ar+ O) 雰囲気中で金属を反応性スパッタリングする方法、AL⁵⁾ Ge,³⁾ および Gd⁸⁾ のように金属を蒸着させてから自然酸化させ る方法、Al^{111,12)} のように金属を蒸着させてから oxygen glow discharge する方法および MgO⁶⁾ のように絶縁体を直接堆積 する方法などである。各々の方法のうち、oxygen glow discharge する方法および反応性スパッタリング法は下部電極も 同時に酸化される可能性があること、自然酸化させる方法は酸 化が不均一で再現性が悪いことが欠点である。これらに比べて 絶縁体を直接堆積する方法は下部電極が酸化されるおそれはあ るが、接合部の抵抗値を制御できる長所がある。CeO₂ は化学 的安定性が高く、優れた絶縁体として知られていて、また生成 熟エネルギーも-1088.7 kJ/mol として Al₂O₃ の-848.4 kJ/ mol と比べて、熱的に安定である。

我々はAlの酸化法によって強磁性トンネル接合の作製を試 みた結果、再現性も悪く、また高いMR比を示す接合はほと んど得られなかった。そこで、新しい絶縁層としてCeO2の直 接堆積によるトンネル接合の作製を検討した。

2. 実験方法

接合の作製には IBS 法を用いた. 成長室内の到達真空度は 2 ×10⁻⁷ Torr 以下, スパッタリング時の動作真空度は約 2× 10⁻⁴ Torr であった. 成膜時のビーム電流, ビーム電圧はそれ ぞれ 30 mA, 1000 V とした. 基板はスライドガラスを用い, 接合のパターニングには幅 0.1 mm のメタルマスクを用いた. なお, 強磁性電極材料として Fe, FeCo を, 絶縁層としては CeO₂を 30~90Å の範囲で厚さを変化させた. ここで,比較 のために絶縁層として接合部の面積と厚さの異なるいくつかの Al の酸化層を用いた接合も作製した. Fig. 1 は作製した接合 の模式図である. 膜厚は水晶振動子膜厚計, および表面粗さ計 により測定した. 接合の磁化測定は試料振動型磁力計 (VSM) によって, 磁気抵抗効果測定は直流4端子法によって測定し た.

また、下部電極と絶縁層の界面の状態を検討するために、 *in-situ* で Fe/CeO₂ の 2 層膜を成膜し、XPS を用いて表面観 察を行った。XPS の X 線源としては Mg-K_a を用い、チャー ジアップのために生じたピークのずれは C の 1s を基準として



Fig. 1 Schematic of a junction.

各々の元素の結合エネルギーのピークを補正した.

実験結果と考察

3.1 絶縁層が AI 酸化物の場合

Fig. 2 は Al 酸化物を絶縁層として用いた接合の代表的な試 料の接合抵抗値の温度変化を示す. Fig. 2(a) の括弧の中の数 値は MR 比を示している. この図から MR 効果が得られた接 合は温度が低くなると抵抗値が高くなる半導体的な挙動を示し ていることがわかる. これに対して MR 効果が得られなかっ た接合は温度が低くなると抵抗値が低くなる金属的な挙動を示 す. これは次のように考えられる. Fig. 2(b) に模式的に示し ているように接合の抵抗は接合部での二つの電極の抵抗 (R_{Fe} , R_{FeCo}) とトンネルによる抵抗 (R_{tunnel}) の三つの和である. この 中でトンネルによる抵抗が電極抵抗より高く,接合の抵抗を支 配するとトンネル現象による MR 効果が現れるが,その反対 の場合には電極抵抗が支配的になって金属である電極の挙動を 示すことになる. Fig. 2 に示す二つの接合は共に接合抵抗の 絶対値は低く,電極抵抗との差も小さいことから理想的な強磁 性トンネル接合を形成していないと考えられる.

3.2 絶縁層が CeO₂ の場合

Fe(1000Å)/CeO₂(60Å)/FeCo(1000Å) 接合の磁気抵抗曲線 を Fig. 3(a) に示す. また, この試料の磁化曲線を Fig. 3(b) に示す. 磁化曲線から印加磁場約 20~70 Oe で両電極の磁化 の向きが反平行になることがわかる. 磁気抵抗曲線は磁化曲線 の両電極の磁化の向きが反平行である部分で抵抗値が高くなっ ており, 接合に印加する磁場方向を 90°変えた MR 曲線の形 も Fig. 3(a) とほぼ同じであったために, トンネル型磁気抵抗 曲線を示していると考えられる.

Fig. 4 は Fe(1000Å)/CeO₂(40Å)/FeCo(1000Å) 接合の電流 -電圧特性を示す.トンネル接合特有の非線形性を示している. Simmonsの理論¹⁶によると tunnel 接合の電流密度 J と印加 電圧 V は次のような関係で表される.

$J = \alpha (V + \gamma V^3)$	(1)
$\alpha = (3/2s)(e/h)^2(2m\phi)^{1/2}\exp(-D\phi^{1/2})$	(2)
$\gamma = (D^2 e^2 / 96 \phi) - D e^2 \phi^{-3/2} / 32$	(3)
$D = 4\pi s(2m)^{1/2}/h$	(4)
「っ」よけ陸時の古と、い陸時の同い	

ここで, *ϕ* は障壁の高さ, *s* は障壁の厚さ, *m* は電子の質量, *e* は素電荷, *h* は Planck 定数である.

Fig. 4 での測定データを(1)式でフィッティングし、障壁の 高さと、厚さを計算した結果、 ϕ =0.26 eV, w=6.5Å であっ



 $R = R_{tunnel} + R_{Fe} + R_{FeCo}$



(b)

Fig. 2 Typical results for junctions with an Al oxide barrier layer. (a) Junction resistance as a function of the temperature. (b) Schematic of the junction resistance.

た. バルクの CeO₂ の場合, ϕ が~1.1 eV¹⁸⁾ であることと厚さ が 40Å であることから, 成膜した CeO₂ は接合部の全領域に わたって均一に覆っていないと考えられる. この原因としては 下部電極の平坦性が悪いこと, または下部電極の上に CeO₂ が 不均一に堆積したことなどが考えられる. なお前術の 60Å CeO₂ の試料の *I*-*V* 曲線はこの図よりも直線的であり, 計算で 求めた ϕ も 0.11 eV となり, 小さい値を示した.

以上の Fig. 3 と Fig. 4 の結果から CeO₂ を絶縁層として用 いた場合, MR は小さく理想的な接合は得られていないと考え られる.しかし,強磁性トンネル接合の特徴である I-V 曲線 の非線形性と磁化曲線の両電極の磁化の向きが反平行である部 分で磁気抵抗効果が生じたことなどから, CeO₂ を直接堆積す ることで強磁性 tunnel 接合が作製可能であると考えられる. Fig. 5 は Al の酸化物と CeO₂ を各々絶縁層とする二つの type の接合の接合抵抗値を比較した結果である.Fig. 5 中で Al₂O₃ は Al を堆積してから大気中で約 24 時間保持することによる 自然酸化と 100℃で1時間加熱することによる酸化により作 製した試料である.この図では Al 酸化物の厚さを堆積した Al の厚さで表示した.両者の抵抗値を見ると全般的に CeO₂ の方 が接合抵抗値が高いことがわかる.この原因の一つとして CeO₂ の障壁の高さが Al の酸化物のそれより高いことが考え られる.以上のように,TMR 効果,I-V 曲線の非線形性およ

日本応用磁気学会誌 Vol. 22, No. 4-2, 1998



Fig. 3 Properties of the 1000Å Fe/60Å $CeO_2/1000Å$ FeCo junction at room temperature. (a) MR curve. (b) Magnetization hysteresis curve.



Fig. 4 Current-voltage characteristic of the 1000Å Fe/40Å $CeO_2/1000$ Å FeCo junction at room temperature.

び Fig. 5 の結果から CeO₂ は絶縁層として有効であることが わかる。

次に、CeO₂の場合は厚さが厚くなると接合抵抗値は大きく なるはずであるが、図に示すようにほぼ一定である. この原因 を XPS 観察で検討した.

3.3 XPS 観察

XPS 観察用の試料は基板全体に in-situ で Fe(1000Å), CeO2



Fig. 5 Comparison of the junction resistance at room temperature for two types of barrier layer, Al oxide and CeO_2 .

(90Å および 400Å)の設計で成膜したものを用いた.

XPS 観察で得られた Fe 2p の peak を Fig. 6 に, Ce 3d のピークを Fig. 7 にそれぞれ示す. Fig. 6 において CeO₂の 厚さが 90Å と 400Å の試料ともに純 Fe のピークは見られず, 酸化物に対応したピークのみ観察される.これらの試料は insitu で成膜したため、設計上では Fe の酸化物は観察されない はずである. しかし, 実際には Fe は酸化されている. Fe が 酸化された原因として次の二つが考えられる。まず,膜厚が薄 い場合 (90Å) は Fe の上に CeO₂ が均一に堆積せず, Fe 層の一 部が最表面まで出ている場合である.IBS で試料を作製して大 気中に取り出してから XPS の真空槽に入るまでに大気中の酸 素によって最表面に突出した Fe 層が酸化された可能性があ る.次に、CeO₂ が Ce と O₂ に分解し、O₂ が Fe と反応したこ とが挙げられる、CeO₂が分解していることは 400Å の試料に おいて 884 eV の純 Ce のピークが観測されていることからわ かる.この分解は IBS のスパッタリングの際に起こっている ことが十分考えられる.分解された O₂ は下部電極表面の Fe と Ce を酸化させる. ここで, Fe₂O₃, Fe₃O₄, CeO₂ の生成エネ $\nu = 170$ k, $\tau = 100$ k, -824, -1118.4, -1088.7 kJ/mol であることから、Fe₂O₃が最も酸化しやすく、次に CeO₂、 Fe₃O₄の順である.また、Fe₂O₃が先に生成することでO₂量 は化学量論的に少なくなったために、基板には酸化されない純 Ceが残留する可能性がある.

Fig. 6 で, 電気抵抗 (R) が CeO₂ の厚さに対してほぼ一定で ある理由として, CeO₂ 層は CeO₂ と Ce の混晶となっており, 電気抵抗の低い Ce が接合部の電気抵抗値をほぼ決めているこ とが挙げられる.

以上の結果をまとめると次のようになる. CeO₂ はイオン ビームスパッタリングによって一部は分解して蒸発し, 基板に は CeO₂, Ce, O₂ として到達する. CeO₂ 膜厚が薄い場合は, Fe 表面の凹凸と, CeO₂の不均質な堆積によって, Fe が表面 に突出している. このとき, Fe は成膜時の O₂ もしくは, XPS 装置へ試料を移動する際に大気によって, 突出部が酸化 される. CeO₂ 厚さが厚い場合は, Fe の突出部はほとんどない が, 成膜中に分解した O₂ で酸化される. このとき, Ce の一 部は単体として残留する. 理想的な接合を得るためには Fe の



Fig. 6 Fe 2p XPS spectra of the 1000Å Fe/CeO₂ bilayer.



Fig. 7 Ce 3d XPS spectra of the 1000Å Fe/CeO₂ bilayer.

表面の平滑度を改善し、その上に MBE などの蒸発法で CeO₂ を分子の形で蒸着させるか、または Ce 金属を蒸着し、それを 酸化させる方法などが考えられる。

4. まとめ

IBS 法により, Fe/Al₂O₃ または CeO₂/FeCo の強磁性トン ネル接合を作製し,以下の結果を得た.

(1) 絶縁層が CeO₂の接合で, 強磁性トンネル効果を確認した.

(2) CeO₂の接合は Al₂O₃の接合より高い接合抵抗値が得ら

れ,トンネル接合に適している.

謝 辞 本研究の一部は文部省科学研究費 (No. 09NP1201) の援助を受けた。

文 献

- M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Greuzet, A. Friederich, and J. Chazelas: *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2473 (1988).
- 2) R. Meservey and P. M. Tedrow: Phys. Rev. B, 7, 318 (1973).
- 3) M. Julliere: Phys. Lett., 54A, 225 (1975).
- S. Maekawa and U. Gäfvert: *IEEE Trans. Magn.*, 18, 707 (1982).
- T. Miyazaki, T. Yaoi, and S. Ishio: J. Magn. Magn. Mat., 109, L7 (1991).
- T. S. Plaskett, P. P. Freitas, N. P. Barradas, M. F. da Silbva, and J. C. Soares: J. Appl. Phys., 76, 6104 (1994).
- K. Matsuyama, H. Asada, H. Miyoshi, and K. Taniguchi: *IEEE Trans. Magn.*, 31, 3176 (1995).
- J. Nowak and J. Rauluszkiewicz: J. Magn. Magn. Mat., 109, 79 (1992).
- Y. Suezawa and Y. Gondo: J. Magn. Magn. Mat., 126, 524 (1993).
- T. Yaoi, S. Ishio, and T. Miyazaki: J. Magn. Magn. Mat., 126, 430 (1993).
- T. Miyazaki and N. Tezuka: J. Magn. Magn. Mat., 139, L231 (1995).
- 12) J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, and R. Meservey: *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 3273 (1995).
- 13) J. S. Moodera and L. R. Kinder: J. Appl. Phys., 79, 4274 (1996).
- C. L. Platt, B. Dieny, and A. E. Berkowitz: *Appl. Phys. Lett.*, 69, 2291 (1996).
- 15) J.C. Slonczwisky: Phys. Rev. B, 39, 6995 (1989).
- 16) J. G. Simmons: J. Appl. Phys., 34, 1793 (1963).
- D. R. Lide (ed.): CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75th Ed. (CRC Press, 1994–1995).
- K.-H. Hellwege (editor in chief): Landolt-Börnstein, New Series Group, Vol. 12, p. 294.

1997年10月29日受理, 1998年2月2日採録